

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-220766

(43)公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/11	5 0 1		G 03 F 7/11	5 0 1
7/00	5 0 3		7/00	5 0 3
7/004	5 0 4		7/004	5 0 4

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全19頁)

(21)出願番号 特願平7-28382

(22)出願日 平成7年(1995)2月16日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72)発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 小島 康生

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72)発明者 左々 信正

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性平版印刷版

(57)【要約】

【目的】 インキ着色性に優れた平版印刷版が得られ、かつ感光性平版印刷版を高湿で保存したときの品質の劣化(感度低下、故障の発生等)のない、水性アルカリ液で現像できる感光性平版印刷版を提供する。

【構成】 ①光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に、下記(A)又は(B)を含有する保護層を有する感光性平版印刷版。②有機溶剤に分散可能なラテックス(分散質が4級窒素原子を側鎖に有する重合体のラテックス)を含有する光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に下記(A)又は(B)を含有する保護層を有する感光性平版印刷版。

(A) 炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物

(例えば、 $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$)

(B) フッ素系界面活性剤

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に、下記(A)又は(B)を含有する保護層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

(A) 炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物

(B) フッ素系界面活性剤

【請求項2】 有機溶剤に分散可能なラテックスを含有する光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に下記(A)又は(B)を含有する保護層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

(A) 炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物

(B) フッ素系界面活性剤

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光重合性感光層を有する感光性平版印刷版に関し、更に詳しくは水性アルカリ液で現像可能な感光性平版印刷版に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、感光性平版印刷版の感光層に適用される水性アルカリ液で現像可能な光重合性組成物として種々のものが提案されている。

【0003】 特公昭46-42450号及び同50-14162号公報には光重合開始剤やエチレン性不飽和化合物として水可溶性のものを用い、これらを水溶性ポリマー中に均一に溶解してなる光重合性組成物が開示されている。しかし、光重合開始剤やエチレン性不飽和化合物として水可溶性のものを用いた光重合性組成物は油溶性のものを用いた光重合性組成物に比較すると、光重合性組成物からなる感光層を有する感光性平版印刷版を高湿で保存したときの品質の劣化(感度低下、故障の発生等)に対する耐性(以下「耐水性」という)が不十分であり、水溶性ポリマーを用いるためインキ受容画像として親油性が不充分でインキ着肉性が悪い問題がある。

【0004】 特開昭54-9585号公報には水分散性ラテックス、水分散性オリゴマー及び光重合開始剤からなる光重合性組成物が提案されており、水分散性ラテックスを用いることによって耐水性は向上しているが、親油性が充分でなく、水可溶性の光重合開始剤及びエチレン性不飽和化合物を用いて水中に分散して用いた場合、インキ着肉性に問題がある。

【0005】 本発明者等は油溶性のエチレン性不飽和化合物、有機溶剤分散性の水不溶性粒子状分散物及び油溶性光重合開始剤を含有する光重合性組成物から得られる感光層が水により短時間で現像可能であることを見いだし提案した(特開昭58-174402号及び特開平5-249675号公報)。しかし上記光重合性組成物で形成された感光層を有する感光性平版印刷版はインキ着肉性及び耐水性に改良の余地があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、インキ着肉性に優れた平版印刷版が得られ、かつ耐水性及び感光性平版印刷版の保存性に優れた、水性アルカリ液で現像できる感光性平版印刷版及び該感光性平版印刷版の感光性組成物として適した感光性組成物を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】 上記本発明の目的を達成する本発明の構成は下記①又は②である。

【0008】 ① 光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に、下記(A)又は(B)を含有する保護層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【0009】 (A) 炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物

(B) フッ素系界面活性剤

② 有機溶剤に分散可能なラテックスを含有する光重合性感光性組成物を塗布してなる感光層上に下記(A)又は(B)を含有する保護層を有することを特徴とする感光性平版印刷版。

【0010】 (A) 炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物

(B) フッ素系界面活性剤

以下、本発明について詳述する。

【0011】 請求項1に係る発明における感光層は重合性化合物と光重合開始剤とを少なくとも含有する光重合性の感光層で公知の感光層を適用することができる。また、請求項2に係る発明の感光層は、上記感光層の形成に用いられる光重合性感光性組成物に有機溶剤に分散可能なラテックスを含有させてなる感光層である。

【0012】 請求項1又は2に係る発明において光重合性感光性組成物は重合性化合物及び光重合開始剤を含有する。重合性化合物としては、付加重合しうるエチレン性不飽和化合物を用いることができる。該エチレン性不飽和化合物はモノマー、プレポリマー即ち二量体、三量体、四量体及びオリゴマー(分子量10000以下の重合物又は重縮合物)、そこれらの混合物並びにそれらの共重合体等を包含する。

【0013】 上記エチレン性不飽和化合物としては、多価アルコールのアクリル酸エステル及びメタクリル酸エスエテルが好ましく、エチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ネオペンチルグリコール等のアクリル酸、メタアクリル酸エステルを例として挙げることができる。

【0014】 また、ビスフェノールAから変性誘導されたアクリル酸、メタアクリル酸エステル、例えばビスフェノールA-エピクロロヒドリン系エポキシ樹脂プレポリマーとアクリル酸或いはメタアクリル酸との反応生成物、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加体或い

はその水素添加物のアクリル酸、メタアクリル酸エステル等も使用し得る。

【0015】これらのエステル系とは別にメチレンビスアクリルアミド、メチレンビスマタアクリルアミド並びにエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン等のジアミンのビスマタアクリル又はビスマタアクリルアミドも有用である。

【0016】また、ジオールモノアクリレート若しくはジオールモノメタアクリレートとジイソシアネートとの反応生成物、トリアクリルホルマール又はトリアリルシアヌレート等も適している。 10

【0017】これらのモノマー性化合物とは別に、側鎖にアクリロイルオキシ基、メタアクリロイルオキシ基を含む線状高分子化合物、例えばグリシジルメタアクリレートの開環共重合物、グリシジルメタアクリレートのビニル共重合物のアクリル酸、メタクリル酸付加反応物等も使用可能である。

【0018】エチレン性不飽和化合物としては水溶性のものも使用可能であるが、光感度及び画像の耐水性の点から水不溶性のものが好ましく、特に光感度の面においてペンタエリスリトールテトラアクリレート及びトリメチロールプロパントリアクリレートが好ましい。

【0019】光重合開始剤としては、エチレン性不飽和化合物と併用するのに有効な一般に公知の化合物を用いることができ、例えば次の化合物が挙げられるがこれらに限定されない。

【0020】具体例としては、アシロイン；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のアシロイン誘導体；臭化デシル、塩化デシル、デシルアミン等；ベンゾフェノン、アセト30
ンフェノン、ベンジル及びベンゾイルシクロブタノン等のケトン；ミヒラーのケトン、ジエトキシアセトン及びハロゲン化アセト-及びベンゾフェノン等の置換ベンゾフェノン；チオキサントン、クロルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、ジイソプロピルチオキサントン、メチルチオキサントン等のチオキサントン誘導体、キノン及びベンゾキノン、アントラキノンとフエナントレンキノンのなうな多核環式キノン；クロルアントラキノン、メチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、ナフトキノン、ジクロロナフトキノン等の置換多核環式キノン；ハロゲン化脂肪族、脂環族及び芳香族炭化水素及びそれらの混合物等で、但しハロゲンは塩素、臭素、弗素、沃素であり、例えばモノ-及びポリクロロベンゼン、モノ-及びポリブロモベンゼン、モノ-及びポリクロロキシレン、モノ-及びポリブロモキシレン、ジクロロ無水マレイン酸、1-(クロロ-2-メチル)ナフタレン、2,4-ジメチルベンゼン塩化モルホニル、1-ブロモ-3-(m-フェノキシフェノキシ)ベンゼン、2-ブロモエチルメチルエーテル、無水クロレンデイン酸及びその対応エステル、塩化クロロメチルナフチル、クロロメチ

ルナフタレン、プロモメチルフェナントレン、ジ・ヨードメチルアントラセン、ヘキサクロロシクロペントジエン、ヘキサクロロベンゼン、オクタクロロシクロペントン及びそれらの化合物、ロフイン二量体及びN-メチル-2-ベンゾイルメチレン-β-ナフトチアゾール、N-エチル-2-(2-テノイル)メチレン-β-ナフトチアゾールに代表される複素環化合物が挙げられる。

【0021】光重合開始剤としては、例えば「フォトポリマー・テクノロジー」(日刊工業新聞、昭和63年)第26頁～第50頁及び第113頁～第123頁にその代表的な化合物が開示されており、例えば3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、イミダゾール2量体、9,10-ジブロムアントラセン、2-ナフトタレンスルホニルクロリド、過酸化ベンゾイル、オニウム塩等の光重合開始剤が記載されており、これらの何れも本発明に使用することができる。また、特願平4-177480号、特開昭58-174402号、同58-174939号、特開平5-249675号等記載の従来から報告されているような開始剤を含有することが好ましい。

【0022】また、光重合開始剤として特公昭59-42684号、特公平6-76444号、同5-85562号各公報に記載されているクマリン誘導体及び有機過酸化物を好ましく用いることができる。クマリン誘導体としては例えば3-(2'-オキサジアゾイル-5'-フェニル)-7-ジエチルアミノクマリン、3-シアノクマリン、3-シアノ-6-メトキシクマリン、3-アセチルクマリン、3-アセチル-7-エトキシクマリン、3-シクロヘキシカルボニルクマリン、3-シクロベンチルカルボニル-7-メトキシクマリン、3-エチニルカルボニルクマリン、3-プロペニル-7-エトキシクマリン、3-メトキシカルボニルクマリン、3-エトキシカルボニル-6-メトキシクマリン、3-ベンゾイルクマリン、3-ベンゾイル-7-メトキシクマリン、3-ベンゾイル-5,7-ジメトキシクマリン、7-メトキシ-3-(p-ニトロベンゾイル)クマリン、3-ベンゾイル-7-ヒドロキシクマリン、3-フェノキシカルボニルクマリン、3-(2-エチルフェノキシ)カルボニルクマリン、3-(5,7-ジエトキシ-3-クマリノイル)-1-メチルピリジニウムテトラフルオロボレート、3-(7-メトキシ-3-クマリノイル)-1-メチルピリジニウムヘキサフルホロホスフェート、N-(7-メトキシ-3-クマリノイルメチル)ピリジニウムプロマイド、3,3'-カルボニルビス-(7-ジメチルアミノクマリン)、3,3'-カルボニルビス-(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3,3'-カルボニルビスクマリン、7-ジエチルアミノ-5',7'-ジメトキシ-3,3'-カルボニルビスクマリン、9-(7-ジエチルアミノ-3-クマリノイル)-1,2,4,5-テトラヒドロ-3H,6H,10H [I] ベンゾピラノ [9,9a,1-g
h] キノラジン-10-オン、3,3'-カルボニルビス-(7-メトキシクマリン)、3,3'-カルボニルビス-(5,7-ジイソプロポキシ)クマリン、3-カルボキシクマリン、3-カルボキシクマリン、7-メトキシ-3-フェニルス

ルホニルクマリン、7-メトキシ-3-フェニルスルフィニルクマリンなどが挙げられる。

【0023】その中でも、440～500nmに吸収極大を有する3,3'-カルボニルビス-(7-ジメチルアミノクマリン)、3,3'-カルボニルビス-(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-5',7'-ジメトキシ-3,3'-カルボニルビスクマリン、9-(7-ジエチルアミノ-3-クマリノイル)-1,2,4,5-テトラヒドロ-3H,6H,10H【I】ベンゾピラノ[9,9a,1-gh]キノラジン-10-オンが好ましい。

【0024】これらのクマリン骨格を有する化合物は、いずれも文献記載の方法により容易に合成することができる。例えば、オノガノクマリンについてはChemical Reviews, 36, 1(1945)及びAgra Univ. J. Research, 4, 345(1955)に開示されている方法により、また、ビス化合物についてはJ. Chem. Eng. Data, 12, 624(1967)及びTetrahedron, 38, 1203(1982)等に開示されている方法により合成することができる。

【0025】有機過酸化物は分子中に酸素-酸素混合結合を1個以上有する有機過酸化物であるが、その具体例としては、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、メチルイソブチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサンパーオキサイド、メチルシクロヘキサンパーオキサイド、3,3,5-トリメチルシクロヘキサンパーオキサイドなどのケトンパーオキサイド類、アセチルパーオキサイド、プロピオニルパーオキサイド、イソブチリルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサンパーオキサイド、デカノイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、p-クロロベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、アセチルシクロヘキサンスルホニルパーオキサイドなどのジアシルパーオキサイド類、tert-ブチルヒドロパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、ジイソブロピルベンゼンヒドロパーオキサイド、p-メタニヒドロパーオキサイド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロパーオキサイド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキサイドなどのヒドロパーオキサイド類、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、tert-ブチルクミルパーオキサイド、1,3-ビス(tert-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、1,4-ビス(tert-ブチルパーオキシソプロピル)ベンゼン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3などのジアルキルパーオキサイド類、1,1-ビス-tert-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルパーオキシ)バレート、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)ブタンなどのパーオキシケタール類、tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシソブチレート、tert-ブチルパーオキシオクトエート、tert-ブチルパーオキシピバレート、tert-ブチルパーオキシネオデカネー

ト、tert-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサンエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ジ-tert-ブチルパーオキシフタレート、ジ-tert-ブチルパーオキシソフタレート、tert-ブチルパーオキシラウレート、2,5-ジメチル-2,5-ジベンゾイルパーオキシヘキサンなどのアルキルパーエステル類、ジ-2-エチルヘキシリパーオキシジカーボネート、ジ-イソブロピルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、ジメトキシソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-3-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ビス-(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、tert-ブチルパーオキシソプロピルカーボネートなどのパーオキシカーボネート類、コハク酸パーオキサイドに代表される水溶性パーオキサイド類が挙げられる。

【0026】光重合開始剤としては水溶性のものも使用可能であるが、光感度、耐水性の点から水不溶性のものが好ましい。請求項1に係る発明の光重合性感光性組成物における重合性化合物及び光重合開始剤の好ましい組成比の範囲は、重合性化合物0.01～50重量%、光重合開始剤0.01～20重量%である。

【0027】請求項1に係る発明の光重合性感光性組成物には、必要に応じて種々の添加剤を加えることができる。例えば貯蔵保存時の熱重合を防ぐ熱重合禁止剤として適量のヒドロキノン及びその類似化合物を添加することができる。その他、可塑剤、現像促進剤、接着性改良剤、バインダーとしての重合体、感光性層の表面を粗面化するマット剤等の添加剤を加えることができる。また、光重合性感光性組成物には前記(A)の化合物及び(B)の界面活性剤を含有させることができる。

【0028】請求項1又は2に係る発明において、光重合性感光性組成物には通常用いられるバインダーを含有させることができ、また、該光重合性感光性組成物はバインダーとして親油性高分子化合物を含有させることができ。好ましい親油性高分子化合物は酸価が10～250の範囲のものであり、例えばポリアミド、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリウレタン、ポリビニルクロライド及びそのコポリマー、ポリビニルブチラール樹脂、ポリビニルホルマール樹脂、シェラック、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂等が挙げられる。

【0029】これらの中で、好ましく用いられるものに下記(1)～(16)に示すモノマーの共重合体が挙げられる。

【0030】(1)芳香族水酸基を有するモノマー、例えばN-(4-ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミド、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシフェニルアクリレート、p-ヒドロキシ

フェニルアクリレート、m-ヒドロキシフェニルアクリレート等。

【0031】(2) 脂肪族水酸基を有するモノマー、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、6-ヒドロキシヘキシルアクリレート、6-ヒドロキシヘキシルメタクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)アクリルアミド、N-(2-ヒドロキシエチル)メタクリルアミド、ヒドロキシエチルビニルエーテル等。

【0032】(3) アミノスルホニル基を有するモノマー、例えばm-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルメタクリレート、p-アミノスルホニルフェニルアクリレート、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド、N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミド等。

【0033】(4) 不飽和スルホンアミドを有するモノマー、例えばN-(p-トルエンスルホニル)アクリルアミド、N-(p-トルエンスルホニル)メタクリルアミド等。

【0034】(5) α , β -不飽和カルボン酸類、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸等。

【0035】(6) 置換または無置換のアルキルアクリレート、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸ヘプチル、アクリル酸オクチル、アクリル酸ノニル、アクリル酸デシル、アクリル酸ウンデシル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、グリシジルアクリレート等。

【0036】(7) 置換または無置換のアルキルメタクリレート、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸アミル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸ヘプチル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸ノニル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸ウンデシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸-2-クロロエチル、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート等。

【0037】(8) アクリルアミドもしくはメタクリルアミド類、例えばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-ヘキシルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-ニトロフェニルアクリルアミド、N-エチル-N-フェニルアクリルアミド等。

【0038】(9) フッ化アルキル基を含有するモノマー、例えばトリフルオロエチルアクリレート、トリフルオロエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロベンチルアクリレート、オクタフルオロベンチルメタクリレート、ヘプタデカフルオロデシルアクリレート、ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート、N-ブチル-N-(2-アクリロキシエチル)ヘプタデカフルオロオクチルスルホンアミド等。

【0039】(10) エチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル等のビニルエーテル類。

【0040】(11) ビニルアセテート、ビニルクロロアセテート、ビニルブチレート、安息香酸ビニル等のビニルエステル類。

【0041】(12) スチレン、メチルスチレン、クロロメチルスチレン等のスチレン類。

【0042】(13) メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類。

【0043】(14) エチレン、プロピレン、イソブチレン、ブタジエン、イソブレン、等のオレフィン類。

【0044】(15) N-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、4-ビニルピリジン等。

【0045】(16) シアノ基含有モノマー、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、2-ペンテンニトリル、2-メチル-3-ブテンニトリル、2-シアノエチルアクリレート、o-シアノスチレン、m-シアノスチレン、p-シアノスチレン等。

【0046】更に、上記モノマーと共に重合し得るモノマーを共重合させてもよい。また、上記モノマーの共重合によって得られる共重合体を、例えばグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート等によって修飾したものも含まれるが、これらに限られるものではない。

【0047】更に具体的には、前記モノマーチー群(1)及び(2)に掲げたモノマーの内、1種以上のモノマーと他のモノマーを共重合させて得られる、水酸基を有する共重合体や、前記モノマーチー群(3)に掲げたモノマーの内、1種以上のモノマーと他のモノマーを共重合させて得られる、アミノスルホニル基を有する共重合体が好ましい。

【0048】これらの中で更に好ましい共重合体のモノマー組成として、前記モノマーチー群(1)、(2)及び(3)の中から選ばれるモノマーを1~50モル%、モノマーチー群(5)の中から選ばれる α , β -不飽和カルボン酸モノマーを0~20モル%、モノマー(16)の中から選ばれるシアノ基含有モノマーを5~40モル%、モノマーチー群(6)及び(7)の中から選ばれるアクリル酸エス

テル及び／又はメタクリル酸エステルモノマーを25~60モル%の範囲で共重合させたものが挙げられ、更にこれらのモノマーに加えて他のモノマー群から選ばれる任意のモノマーを必要に応じて共重合指せたものも好ましく用いることができる。

【0049】なお、以上の各モノマー群は、具体例として挙げたモノマーに限定されるものではない。また、上記共重合体の分子量はゲルバー・ミエーションクロマトグラフィー (G P C) によって限定される。重量平均で好ましくは1万~20万であるがこれに限定されない。

10

【0050】またその他の好適に用いられる高分子化合物としてポリウレタンをアルカリ可溶化した特公昭54-19773号、特開昭57-94747号、同60-182437号、同62-58242号、同62-12345号、同62-123453号、同63-113450号、特開平2-146042号に記載の高分子化合物も有用である。

【0051】本発明の感光性平版印刷版の感光層に用いられる光重合性感光性組成物中に含有される親油性高分子化合物は、感光性組成物の固型分中に好ましくは0.01~70重量%、より好ましくは0.01~50重量%含有される。

20

【0052】また、必要に応じて、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ノボラック樹脂、天然樹脂等の任意の樹脂を添加してもよい。

【0053】請求項2に係る発明における光重合性感光性組成物に含有させる有機溶剤に分散可能なラテックスは、所望の有機溶剤を分散媒として溶解、凝集又は沈殿が生じることなく数時間以上安定な状態を保っていることのできる分散系である。本発明に有用なラテックスは所定の有機溶剤中において溶解、凝集又は沈殿が生じなければ分散質の種類は特に限定されない。該ラテックスは1種を用いても、2種以上を併用することもできる。

30

【0054】上記ラテックスの分散質の例としては、ポリアクリル酸エステル又はそのコポリマー、ポリアクリロニトリル又はそのコポリマー、ポリスチレン又はそのコポリマー、ポリエチレン又はそのコポリマー、ポリ塩化ビニル又はそのコポリマー、ポリ塩化ビニリデン又はそのコポリマー、ポリ酢酸ビニル又はそのコポリマー、レゾール樹脂又はそのコポリマー、アイオノマー樹脂、ポリメチルメタクリレート又はそのコポリマー、ポリブタジエン又はそのコポリマー等を挙げることができる。

40

【0055】本発明に好ましく用いられる、有機溶剤に分散可能なラテックスの分散質を形成する高分子化合物は、好ましくは分子に4級窒素原子を有し、これにより水への分散性が向上されると共に前記エチレン性不飽和化合物の重合体との物理的結合が生じるものである。この4級窒素原子は重合体分子の側鎖に含まれるもののが好ましい。

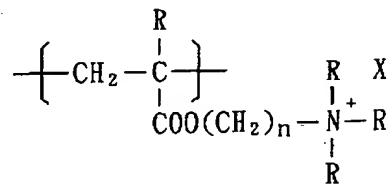
【0056】このような重合体を構成するモノマー単位 50

の代表例としては、下記一般式〔1〕~〔5〕で示されるものが挙げられる。

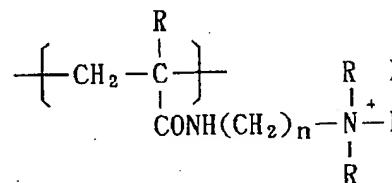
【0057】

【化1】

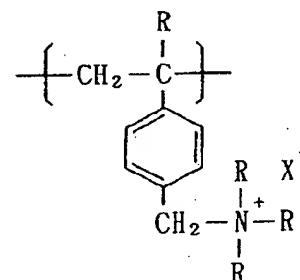
一般式〔1〕



一般式〔2〕



一般式〔3〕

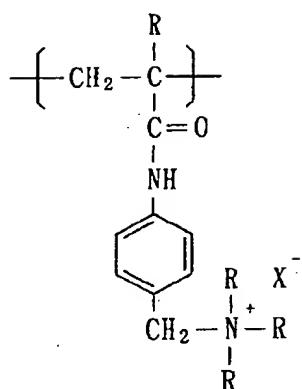


【0058】

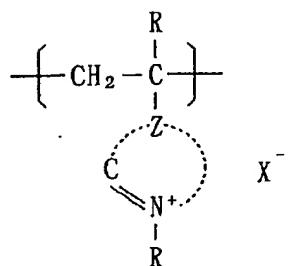
【化2】

11

一般式〔4〕



一般式〔5〕



【0059】一般式〔1〕～〔5〕において、X-はアニオンを表す。即ち、ハロゲンイオン、硫酸イオン、リン酸イオン、スルホン酸イオン、酢酸イオン、その他フッ素を含むBF4-、PF6-、SiF62-、SbF6-、BeF42-のようなアニオンが含まれる。

【0060】N+に結合するRは同一でも異種であってもよく、それぞれのRは水素原子又は1～10個の炭素原子を有するアルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、デシルの各基）、アルケニル基（例えばプロペニル、ブチニルの各基）、又は6～20個の炭素原子を有するアリール基（例えばフェニル、ナフチルの各基）、アルアルキル基（例えばベンジル、フェネチル、ナフチル、メチルの各基）、若しくはアルカリール基（例えばトリル、キシリルの各基）を表す。また、重合性不飽和エチレン基を有するものも好ましい。これは分子中に重合性基を有すると前述のエチレン性不飽和化合物の光重合の際、これらと重合し化学結合をするからである。Zは不飽和複素環を形成するのに必要な非金属原子群を表し、好ましくはイミダゾール、ピリジン、ピペリジン、ピロール又はモルホリン環である。nは整数を表す。

【0061】カチオン性基を有するラテックス重合体で、上記一般式〔1〕～〔5〕で示されるモノマー単位を有するものは主鎖がC-C結合であるため極性基を有さず疎水性であるので感光層を形成したときその疎水性

12

に寄与する。ラテックス重合体は、これが例えれば水系ラテックス重合体の場合には、水中に分散できる程度の水溶性基を有すればよいので重合体分子中に疎水性基を比較的多く導入できるため親水性を低下させることができることと、これを含む分散液は樹脂濃度の割に粘度が低くなるため感光性層を形成するときの塗布性が良く、その乾燥皮膜を厚膜にできる点で有利である。このラテックス重合体に疎水性基を導入して水溶性を調節するためには上記カチオン性モノマーに非カチオン性モノマーを

10 共重合すればよく、この非カチオン性モノマーの例としてアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、ステレン、アルキレン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等が挙げられる。このラテックス重合体は、好ましくはジビニルベンゼンやジメタクリレート等の2個以上の不飽和基を有するモノマーにより架橋され、乳化重合により製造されるのが望ましい。これはモノマーの親水性を減じ、効果的に乳化重合でき、その結果皮膜強度の向上に寄与するからである。

【0062】上記カチオン性モノマーと非カチオン性モノマーの共重合体を製造するには、上記カチオン性基を有するラテックス重合体中、カチオン性モノマーは5～95重量%含まれるのが好ましく、更に好ましくは25～65重量%である。また非カチオン性モノマーは5～95%含有させるのが好ましく、そのうち上記ジビニルベンゼンのような架橋性モノマーは0.1～8重量%含まれるのが好ましい。

【0063】上記カチオン性基を有するラテックス重合体の合成例としては、特開昭51-73440号公報の実施例に記載されているようにビニルベンジルクロライドを他のモノマーと乳化重合し、その後第3級アミンで4級化する方法が採用できる。別の好ましい合成法は特開昭55-2766号公報に記載されている方法である。また、別の好ましい合成法は特開昭56-17352号公報に記載されている方法である。

【0064】本発明に用いるカチオン性基を有するラテックス重合体は組成物中で実質的にカチオン性基に4級窒素原子を有するもので、その分子中にアミン、特に第3級アミンを有するものが水系溶剤に分散された結果4級窒素原子を有するカチオン性基になっている場合も含まれる。

【0065】上記ラテックス重量体の粒径は、10～200nmが好ましく、10nmよりも小さいと製造困難であり実用的でない。一方、200nmよりも大きいと、感光性層の露光後の画像部を形成したとき画像の解像力を悪くする。

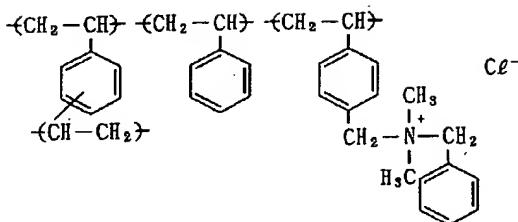
【0066】本発明のカチオン性基を有する重合体の具体例としては、下記に示す化合物が挙げられる。尚括弧内はモル比である。

【0067】

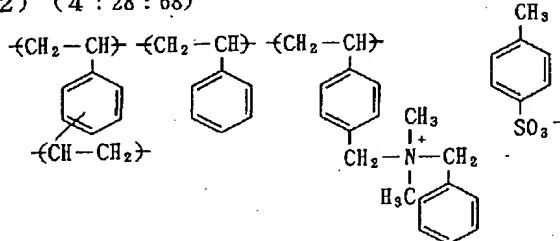
【化3】

〔例示化合物〕

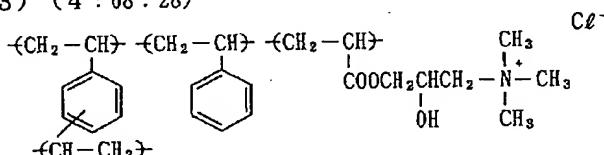
(1) (4:48:48)



(2) (4:28:68)



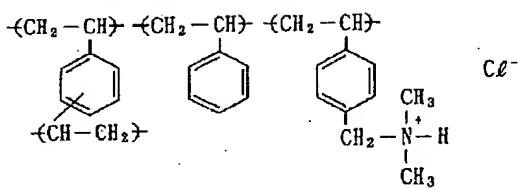
(3) (4:68:28)



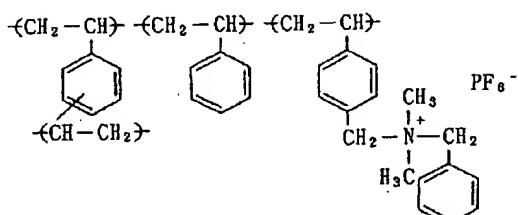
【0068】

【化4】

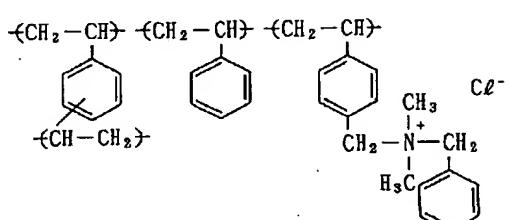
(4) (4:68:28)



(5) (4:48:48)

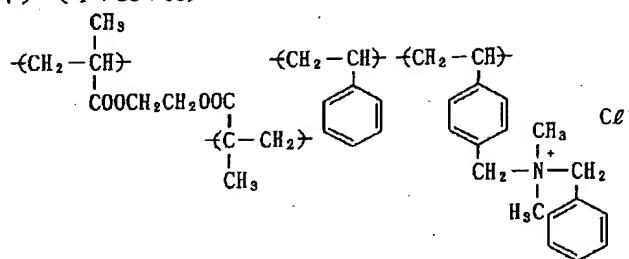


(6) (8:46:46)



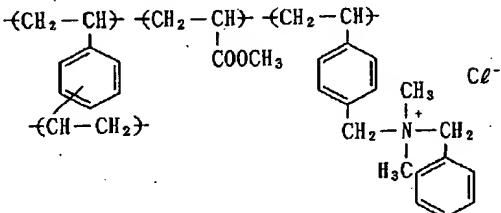
15

(7) (4:38:58)

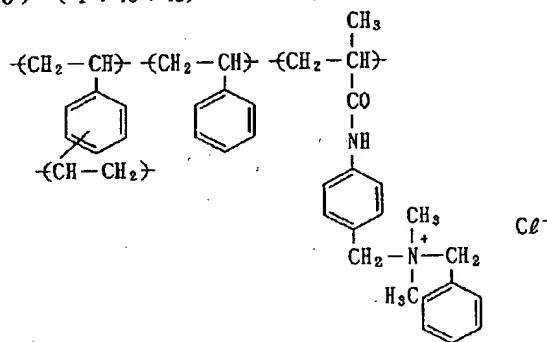


16

(8) (2:69:29)



(9) (4:48:48)

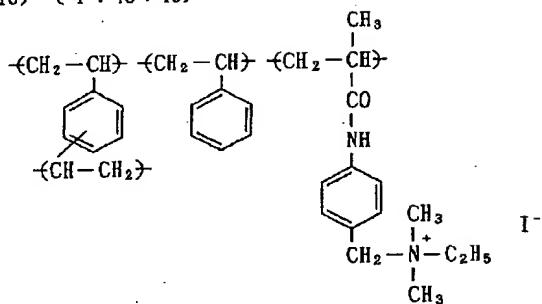


【0070】

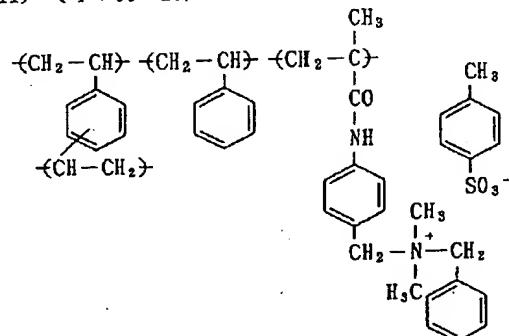
【化6】

30

(10) (4:48:48)

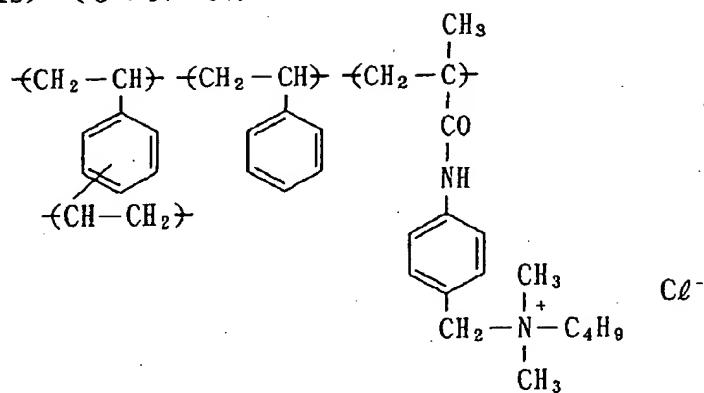


(11) (4:68:28)

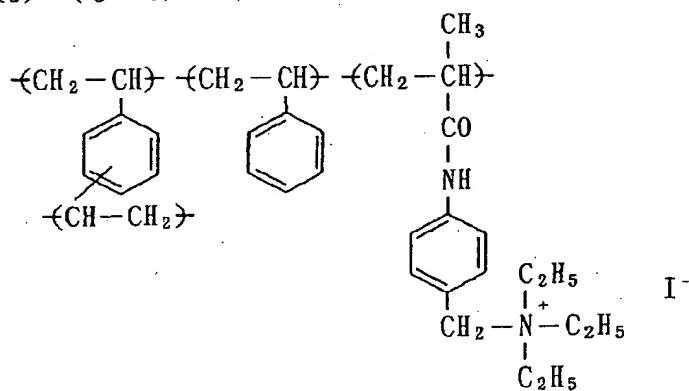


【化7】

(12) (6:37:57)



(13) (6:47:47)

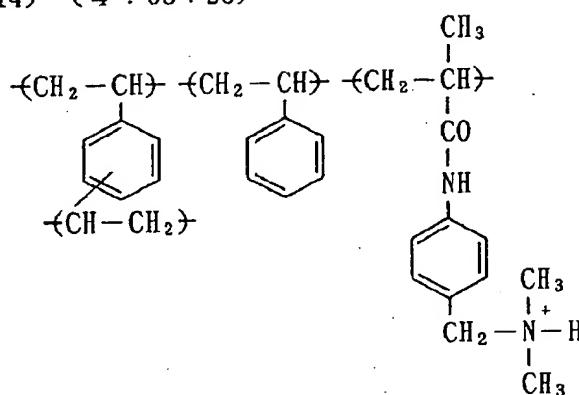


【0072】

【化8】

19

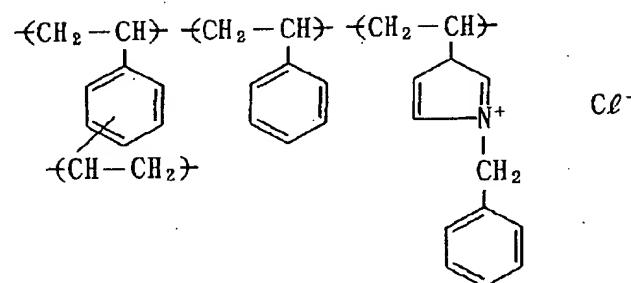
(14) (4 : 68 : 28)



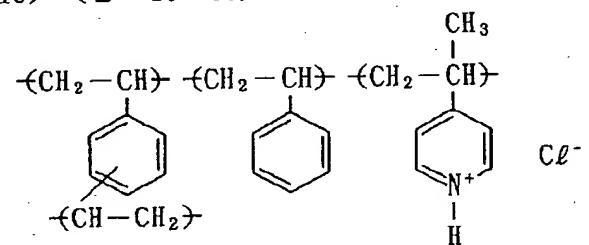
20

I-

(15) (2 : 49 : 49)



(16) (2 : 29 : 69)

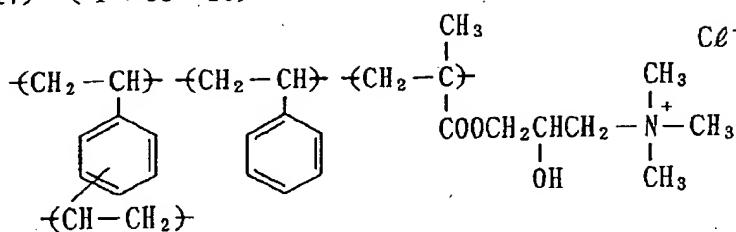


【0073】

【化9】

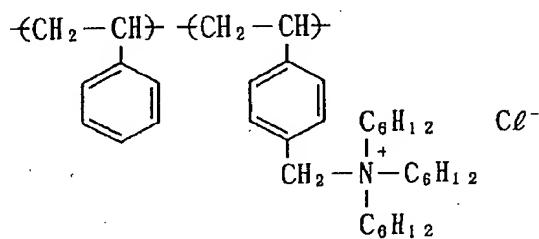
21

(17) (4:86:10)

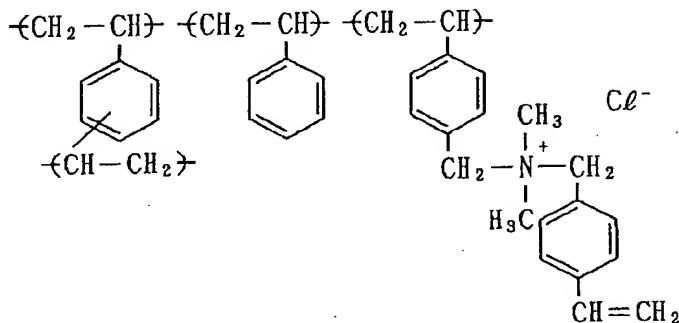


22

(18) (20:80)



(19) (4:48:48)

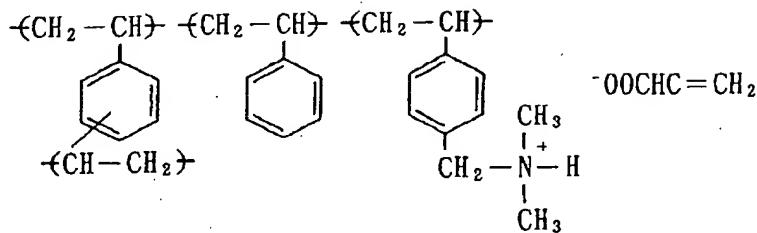


【0074】

【化10】

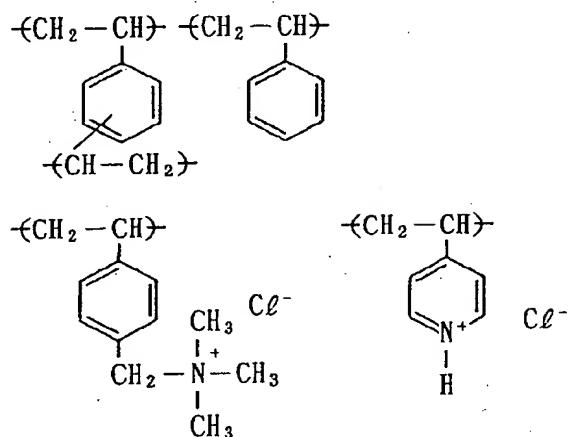
23

(20) (4:58:38)



24

(21) (4:48:20:28)



【0075】請求項2に係る発明に用いられる有機溶媒に分散可能なラテックスとして、特公平2-15056号公報に記載の水不溶性粒子状分散物、特開昭58-174402号公報に記載の有機溶剤分散性の水不溶性粒子状分散物及び特開昭60-3623号公報に記載のカチオン性基を有するラテックス重合体を好ましく用いることができる。

【0076】請求項2に係る発明の感光性組成物における重合性化合物、光重合開始剤及び有機溶媒に分散可能なラテックスの好ましい組成比の範囲は、重合性化合物0.01~50重量%、光重合開始剤0.01~20重量%、有機溶媒に分散可能なラテックス0.01~50重量%である。

【0077】請求項2に係る発明の光重合性感光性組成物には、必要に応じて種々の添加剤を加えることができる。例えば貯蔵保存時の熱重合を防ぐ熱重合禁止剤として適量のヒドロキノン及びその類似化合物を添加することができる。その他、可塑剤、現像促進剤、接着性改良剤、バインダーとしての他の重合体、感光性層の表面を粗面化するマット剤等の添加剤を加えることができる。また、光重合性感光性組成物には前記(A)の化合物及び前記(B)の界面活性剤を含有させることができる。

【0078】上記光重合性感光性組成物を製造するには、上記各配合成分を適宜手段で攪拌混合すればよい。光重合性感光性組成物は適当な分散媒あるいは溶剤に分散しないし溶解して平版印刷版の版材として適当な支持体

30

上に塗布し乾燥して感光層を形成させる。この分散媒あるいは溶剤は水のみでも良く、この場合には公害等の問題がなくてよいが、感光性組成物と塗布時の支持体に対する濡れや乾燥時の乾燥性を高めるために水混和性有機溶剤を補助的に併用することができる。このようなものとしては、メタノール、エタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、アセトン、ハロゲン化炭化水素、酢酸エチル等を挙げることができる。

【0079】感光性平版印刷版の支持体としては、アルミニウム、鉄、銅、あるいはこれらの合金等の金属板、紙支持体、特に合成紙(ポリプロピレン、ポリエチレンラミネート紙等)、プラスチック支持体(例えば酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、塩化ビニリデン等)等が挙げられる。

【0080】このような支持体は感光層との接着性の改良の目的で、電気的、化学的、機械的に表面処理されていることが望ましい。また、この接着性を向上するために下引層を設けてもよい。さらにまた、上記のようにして形成される感光層の表面を滑りにくくするためにマット剤からなる層を設けてもよく、可撓性支持体を用いた感光性画像形成材料の場合には、カールを防止するカール防止層を感光層と反対側の面に設けるようにしてもよい。

40

【0081】感光層を形成するには光重合性感光性組成

50

物を含有する塗布液を支持体上にワイヤバー塗布法、回転塗布法、ブラシ塗布法、ドクターブレード塗布法あるいはホッパー塗布法等の代表的な塗布手段が用いられ、これらの手段により塗布された後適宜手段により乾燥される。感光層の厚さは1.0~2.5μmが好ましく、より好ましくは1.2~2.0μmである。

【0082】請求項1又は2に係る発明の感光性平版印刷版の感光層上に設ける保護層は、好ましくはバインダーとして樹脂を用い、炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物及び/又はフッ素系界面活性剤を含有させた層である。

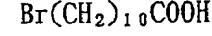
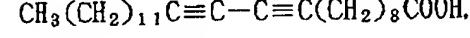
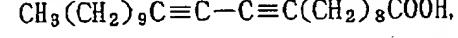
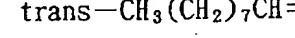
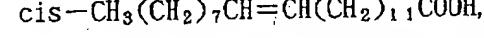
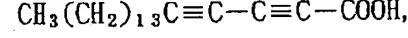
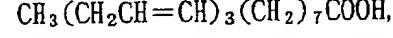
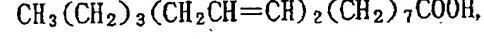
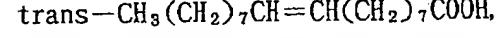
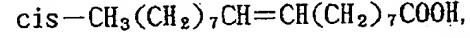
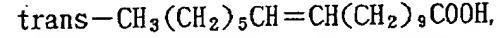
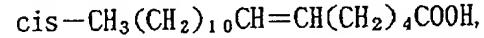
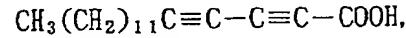
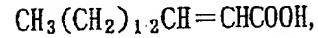
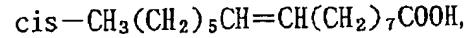
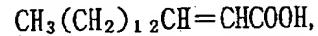
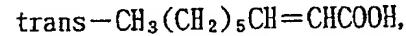
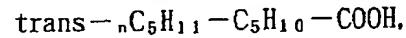
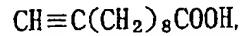
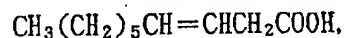
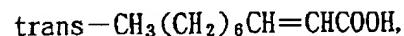
【0083】バインダーとして用いられる樹脂としては、例えば、アラビアゴム、ニカワ、ゼラチン、セルロース類(例えばビスコース、メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等)、澱粉類(例えば可溶性澱粉、変性澱粉等)、ポリビニルアルコール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルピロリドン、ポリアミド、天然多糖類等が挙げられる。好ましくはんポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及び天然多糖類である。これらは2種以上併用することもできる。また、保護層の素材としては特開昭58-174402号公報記載のものを適用することができる。保護層の厚さは好ましくは2.0~4.0μm、より好ましくは2.5~3.5μmである。

【0084】炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物は、芳香族の置換基及び/又はアルコール性-OH基を有する化合物、及びソボラックに長鎖アルキル基を導入した化合物を包含する。炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物は、好ましくは脂肪族モノカルボン酸であり、より好ましくは炭素原子数3~25の脂肪酸であり、さらに好ましくは炭素原子数10~25の脂肪酸である。このような脂肪酸として、好ましくは脂肪酸モノカルボン酸が用いられる。炭素原子数が10より少ないとの残膜、色素残り及びアンダー現象性に劣り、また25より多いと溶剤への溶解性が劣るため塗布性を悪化させる場合がある。

【0085】炭素原子数3以上の長鎖アルキル基を有する化合物の具体例を次に挙げる。

【0086】

【化11】



【0087】本発明の光重合性組成物中の炭素原子数が3以上の長鎖アルキル基を有する化合物の含有量は好ましくは0.001~5%、より好ましくは0.01~3%以上である。

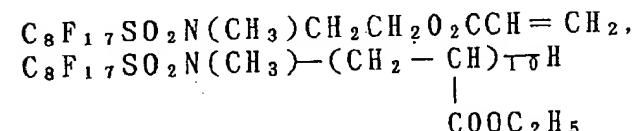
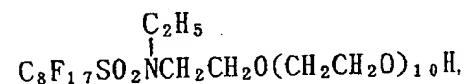
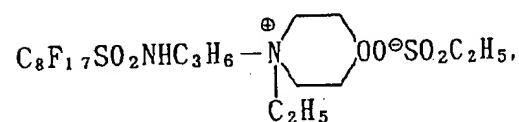
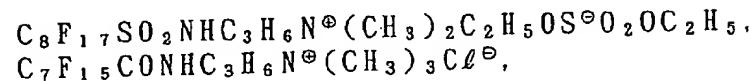
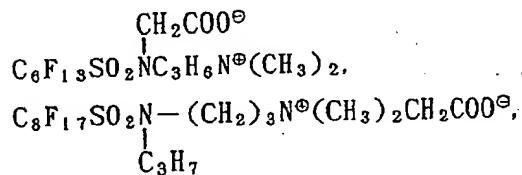
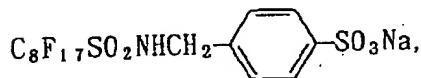
【0088】フッ素系界面活性剤としては例えば次のような化合物が挙げられる。

【0089】

【化12】

27

$$\begin{aligned}
 & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CO}_2\text{NH}_4, \\
 & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{COOK}, \\
 & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{NHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-, \\
 & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-, \\
 & \text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_3\text{H}_6)_5\text{OH}, \\
 & \text{C}_7\text{F}_{15}\text{CONHC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_2\text{COO}^-
 \end{aligned}$$



【0090】フッ素系界面活性剤としては市販品を用いることもでき、例えばサーフロン「S-38」、「S-382」、「SC-101」、「SC-102」、「SC-103」、「SC-104」（いずれも旭硝子（株）製）、フロラード「FC-430」、「FC-431」、「FC-173」（いずれもフロロケミカル-住友スリーエム製）、エフトップ「EF352」、「EF301」、「EF303」（いずれも新秋田化成（株）製）、シュベゴーフルアー「8035」、「8036」（いずれもシュベグマン社製）、「BM1000」、「BM1100」（いずれもビーエム・ヒミー社製）、メガファック「F-171」、「F-177」（いずれも大日本インキ化学（株）製）、などを挙げることができる。本発明におけるフッ素系界面活性剤のフッ素含有割合は、0.05～2%、好ましくは0.1～1%である。また、保護層への添加量は0.001～10%が好ましい。上記のフッ素系界面活性剤は、1種又は2種以上を併用することができ、またその他の界面活性剤と併用することができる。請求項1又は2に係る発明の保護層にはその他の添加剤（例えば酸化防止剤等）を含有させることができる。本発明の感光性平版印刷版の感光層の上に保護層を設ける手段としては、塗布による方法、貼り合わせによる方法

等が挙げられる。

【0091】上記のようにして作成された請求項1又は請求項2に係る発明(以下「本発明」という)の感光性平版印刷版は、まず活性光線により画像露光される。ここで活性光線としては、上記光重合性感光性組成物に含まれる光重合開始剤が感光するものであればどのようなものでも用いることができ、例えば水銀灯、キセノン灯、レーザー等が挙げられる。

【0092】画像露光された感光性平版印刷版の感光層の露光部は水性アルカリ液からなる現像液により除去される。本発明の感光性平版印刷版の現像液（補充液を包含する）に用いるアルカリ剤としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、第三リン酸ナトリウム、第二リン酸ナトリウム、第三リン酸カリウム、第二リン酸カリウム、第三リン酸アンモニウム、第二リン酸アンモニウム、メタケイ酸ナトリウム、重炭酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウムなどのような無機アルカリ剤、モノ-、ジ-またはトリエタノールアミンおよび水酸化テトラアルキルアンモニアのような有機アルカリ剤および有機ケイ酸アンモニウム等が有用である。これらの中

で、ケイ酸塩が好ましく、アルカリ金属ケイ酸塩が最も好ましい。アルカリ剤の現像液中における含有量は0.05～20重量%の範囲で用いるのが好適であり、より好ましくは0.1～10重量%である。現像液として特に好ましいのは、アルカリ金属塩であって、ケイ酸塩 $[SiO_2]$ ／アルカリ金属酸化物 $[M_2O]$ 比（但し、珪酸塩 $[SiO_2]$ 、アルカリ金属酸化物 $[M_2O]$ はモル濃度を示す。）が0.1～2.0、より好ましくは0.3～1.5の範囲内の液である。

【0093】本発明の感光性平版印刷版の現像に用いる現像液には有機溶剤、水溶性還元剤等の添加剤を添加することができる。

【0094】有機溶剤としては20℃において水に対する溶解度が10重量%以下であるものが好ましいが、このような有機溶剤としては、例えば酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸ベンジル、エチレンゲリコールモノブチルアセテート、乳酸ブチル、レブリニ酸ブチルのようなカルボン酸エステル；エチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンののようなケトン類；エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、エチレンジグリコールモノフェニルエーテル、ベンジルアルコール、メチルフェニルカルビノール、n-アミルアルコール、メチルアミルアルコールのようなアルコール類；キシレンのようなアルキル置換芳香族炭化水素；メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼンのようなハロゲン化炭化水素などがある。これに有機溶媒は一種以上用いてもよい。これらの有機溶媒の中では、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレンジグリコールベンジルエーテル及びベンジルアルコールが特に好ましい。

【0095】水溶性還元剤としては有機及び無機の還元剤が含まれる。有機の還元剤としては、例えばハイドロキノン、メトール、メトキシキノン等のフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジン等のアミン化合物があり、無機の還元剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム等の亜硫酸塩、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸二水素ナトリウム、亜リン酸水素二カリウム等のリン酸塩、

感光層用塗布液1

ジベンタエリスリトリールテトラアクリレート	5.0 g
フェノール性ヒドロキシル基含有アクリル系共重合体 (HyPMA/MAA/AN/EA/EMA (30/1/30/9/30), Mw=50000)	5.0 g
3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)	0.6 g
3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン	0.8 g
2-メトキシエタノール	64.6 g
HyPMA:ヒドロキシフェニルメタクリレート	
MAA:メチルアセトアセテート	
AN:アクリルニトリル	

ヒドラジン、チオ硫酸ナトリウム、亜ジチオニ酸ナトリウム等を挙げることができるが、本発明において特に効果が優れている還元剤は亜硫酸塩である。上記水溶性還元剤の水溶性という意味はアルカリ可溶性をも含むものであり、これら水溶性還元剤は、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは0.5～5重量%の範囲で含有される。

【0096】本発明の感光性平版印刷版の現像に用いる現像液には更に現像性能を高めるために以下のよう添加剤を加えることができる。例えば、特開昭58-75152号記載のNaCl、KCl、KBr等の中性塩、特開昭58-190952号記載のEDTA、NTA等のキレート剤、特開昭59-121336号記載の $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 等の錯体、特開昭55-95946号記載のp-ジメチルアミノメチルポリスチレンのメチルクロライド4級化物等のカチオニックポリマー、特開昭56-142528号記載のビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライドとアクリル酸ナトリウムの共重合体等の両性高分子電解質、特開昭57-192952号記載の還元性無機塩、特開昭58-59444号記載の塩化リチウム等の無機リチウム化合物、特公昭50-34442号記載の安息香酸リチウム等の有機リチウム化合物、特開昭59-75255号記載のSi、Ti等を含む有機金属界面活性剤、特開昭59-84241号記載の有機硼素化合物等が挙げられる。

【0097】

【実施例】次に本発明の実施例について説明するが、本発明の実施態様はこれらに限定されるものではない。なお、以下の実施例及び比較例において、実施例1～9及び比較例1～9は請求項1に係り、実施例10～12及び比較例10～12は請求項2に係るものである。

【0098】支持体の作成

厚さ0.3mmのアルミニウム板を塩酸水溶液中で電解粗面化し、次いで硫酸水溶液中で陽極酸化処理を行い、更にケイ酸ナトリウム水溶液を用いて親水化処理を行いアルミニウム支持体を得、以下の実施例及び比較例の感光性平版印刷版の支持体として用いた。

【0099】実施例1～9及び比較例1～9

下記組成の感光層用塗布液及びオーバーコート層用塗布液を作成した。

【0100】

EA: エチルアクリレート

EMA: エチルメタクリレート

感光層用塗布液2

ジペンタエリスリトールテトラアクリレート	5.0 g
アクリル系共重合体 (MAA/MAA(20/80)共重合体, $M_w=25000$)	5.0 g
3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)	0.6 g
3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン	0.8 g
2-メトキシエタノール	64.6 g

感光層用塗布液3

ジペンタエリスリトールテトラアクリレート	5.0 g
アクリル系共重合体 (MAA/CHMA(30/70)共重合体, $M_w=25000$)	5.0 g
3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)	0.6 g
3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン	0.8 g
2-メトキシエタノール	64.6 g

CHMA: シクロヘキシルメタクリレート

オーバーコート層用塗布液1

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液にステアリン酸をPVAに対し3%添加した溶液。

【0101】オーバーコート層用塗布液2

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液にフルオロテンサイドFT248 (バイエル社製 $C_8F_{17}N(C_2H_5)_4^+SO_3^-$) をPVAに対し3%添加した溶液。

【0102】オーバーコート層用塗布液3

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液にステアリン酸をPVAに対し3%添加し、更にフルオロテンサイドFT248 (バイエル社製 $C_8F_{17}N(C_2H_5)_4^+SO_3^-$) をPVAに対し3%添加した溶液。

【0103】比較例用塗布液

オーバーコート層用塗布液4

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液。

【0104】オーバーコート層用塗布液5

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液にL-アラニンをPVAに対し3%添加した溶液。

【0105】オーバーコート層用塗布液6

PVA GL05R (日本合成化学(株)製) の10%水溶液にポリ現像液1

Aケイ酸カリウム (日本化学工業社製, $SiO_2=26\%$, $K_2O=13.5\%$)	400 g
水酸化カリウム (50%水溶液)	195 g
水	11.5 l

$$[SiO_2] / [K_2O] = 1.2$$

インキ着肉性の評価

露光及び現像により得た平版印刷版にインキSPO-1 (コニカ(株)製) をのせ、形成された小点をルーペで観察した。

【0108】○: 小点が通常の感光性平版印刷版と同様に再現した。

【0109】△: 小点に若干がさつきがあった。

【0110】×: 小点ががさついていてインキが付着していない。

【0111】耐水性の評価

エチレングリコール#1000をPVAに対し3%添加した溶液。

【0106】上記感光層用塗布液1~3及びオーバーコート層用塗布液1~6を下記表1に示す組み合わせで、感光層用塗布液をワイヤーバーを用いて上記支持体上に乾燥後の膜厚が $1.5\mu m$ になるように塗布し乾燥し、さらにその上にオーバーコート層用の塗布液をワイヤーバーで乾燥後の膜厚が $3.0\mu m$ になるように塗布し乾燥し実施例1~9及び比較例1~9の感光性平版印刷版を作成した。これらの感光性平版印刷版に対してAr⁺レーザー光($488\mu m$)を用いスキャンスピード 9.8m/s 、スキャンタイム($41\text{cm} \times 59\text{cm}$)で 9.7min で露光し、走査には円筒露光機を使用した。また、露光した感光性平版印刷版に対し下記組成の現像液1を使用し自動現像機P SZ-910 (コニカ(株)製) を用いて処理した。以上の条件において、下記方法でインキ着肉性、耐水性及び感光性平版印刷版の保存性を評価した。その結果を下記表1に示す。

【0107】

現像前の感光性平版印刷版を 40°C 相対湿度80%で3日保存(以下「HT-3」という)し、即日感度に対するこの保存による感度の変動を測定した。また感光層やられの程度を目視評価した。感光層のやられの評価基準は下記のとおりである。

【0112】○: 感光層が保存性前と変化がない。

【0113】△: 感光層の可視画性(色目)が若干低下している。

【0114】×: 感光層上に白い斑点状の抜けが生じる。

【0115】感光性平版印刷版の保存性の評価
現像前の感光性平版印刷版を50°C相対湿度20%で5日保存(以下「DT-5」という)し、即日感度に対する上記保存による感度の変動で評価した。

【0116】上記耐水性及び感光性平版印刷版の保存性の評価における感度はグレースケール法により求めた。

具体的には超高压水銀灯からフィルターを通して取り出した490nmの波長の光を用い、感光性平版印刷版をグレースケールを密着して照射した後、前記方法で現像し硬化画像が得られる最小露光エネルギーから求めた。

【0117】

【表1】

実験番号	感光層 塗布液	オーバーコート層 塗布液	即日感度 (mJ/cm²)	DT-3感度 (mJ/cm²)	耐水性		インキ 着肉性
					HT-5感度 (mJ/cm²)	感光層 やられ	
実施例1	1	1	0.15	0.15	0.15	○	○
実施例2	1	2	0.21	0.21	0.21	○	○
実施例3	1	3	0.17	0.17	0.17	○	○
実施例4	2	1	0.17	0.17	0.17	○	○
実施例5	2	2	0.24	0.24	0.24	○	○
実施例6	2	3	0.20	0.20	0.20	○	○
実施例7	3	1	0.28	0.28	0.28	○	○
実施例8	3	2	0.37	0.37	0.37	○	○
実施例9	3	3	0.31	0.31	0.31	○	○
比較例1	1	4	0.33	0.74	0.57	×	×
比較例2	1	5	0.38	0.86	0.61	△	×
比較例3	1	6	0.35	0.79	0.58	×	×
比較例4	2	4	0.27	0.58	0.49	×	×
比較例5	2	5	0.25	0.53	0.42	△	×
比較例6	2	6	0.31	0.64	0.49	×	×
比較例7	3	4	0.45	1.19	1.01	×	×
比較例8	3	5	0.64	1.23	1.12	△	×
比較例9	3	6	0.58	1.09	0.97	×	×

【0118】表1から、請求項1に係る発明によれば、インキ着肉性、耐水性及び感光性平版印刷版の保存性が感光層用塗布液4

3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 0.6 g
3,3',4,4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノン 0.8 g
ペンタエリスリトールトリアクリレート 5.0 g
有機溶剤に分散可能なラテックス 5.0 g

【0120】

優れた感光性平版印刷版が得られることが分かる。

【0119】実施例10~12及び比較例10~12

実験番号	感光層 塗布液	オーバーコート層 塗布液	即日感度 (mJ/cm²)	DT-3感度 (mJ/cm²)	耐水性		インキ 着肉性
					HT-5感度 (mJ/cm²)	感光層 やられ	
実施例10	1	1	0.05	0.05	0.05	○	○
実施例11	1	2	0.06	0.06	0.06	○	○
実施例12	1	3	0.06	0.06	0.06	○	○
比較例10	1	4	0.06	0.18	0.10	×	×
比較例11	1	5	0.07	0.20	0.16	×	×
比較例12	1	6	0.07	0.18	0.11	△	×

【化13】

[0 1 2 1]

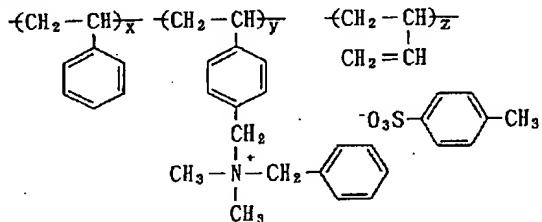
2-メトキシエタノール

オーバーコート層用塗布液は前記オーバーコート層用塗布液1～塗布液6を用いた。

【0122】上記上記感光層塗布液4及びオーバーコート層用塗布液1～6を下記表2に示す組み合わせで、実施例1と同様にして感光層用塗布液を塗設し、その上にオーバーコート層用塗布液を塗設し実施例10～12及び比較例10～12の感光性平版印刷版を作成した。これらの感光性平版印刷版に対して実施例1と同様にしてインキ着肉性、耐水性及び感光性平版印刷版の保存性について評価した。その結果を下記表2に示す。

【0 1 2 3】

[表2]



$$x : y : z = 48 : 48 : 4$$

フロントページの続き

(72) 発明者 中井 英之
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

64.6 g

【0124】表2から、請求項2に係る発明によれば、インキ着肉性、耐水性及び感光性平版印刷版の保存性が優れた感光性平版印刷版が得られることが分かる。

[0 1 2 5]

【発明の効果】本発明によれば、インキ着肉性に優れた平版印刷版が得られ、かつ耐水性（感光性平版印刷版を高湿で保存したときの品質の劣化（感度の低下、感光層の損傷等）に対する耐性に優れた、水性アルカリ液で現像できる感光性平版印刷版が得られる。

10